Ueber die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe in Derivaten der α- bezw. β-Naphthyl-phenyl-ketone

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Freiburg in der Schweiz
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

HANS THOMANN

aus Walterswil i. E.

Buchdruckerei H. Möschler - Bern 1947

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Freiburg (Schweiz) unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. L. Chardonnens ausgeführt.

Allen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus.

Ganz besonders möchte ich aber Herrn Prof. Dr. L. Chardonnens für die vielen Belehrungen und wertvollen Ratschläge, sowie für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen herzlich danken.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Frau
aus Dankbarkeit gewidmet

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg in der Schweiz auf Antrag der Herren Professoren L. Chardonnens und H. de Diesbach.

Freiburg, den 14. Juli 1947.

Der Dekan:

S. Bays

Einleitung

Es ist seit langer Zeit bekannt, dass die Wasserstoffatome von Methylgruppen unter dem Einfluss von geeigneten Atomen oder Atomgruppen in bestimmten Stellungen eine gewisse Beweglichkeit aufweisen, wodurch sie imstande sind, mit Verbindungen verschiedenster Konstitution und unter den verschiedensten Bedingungen Reaktionen einzugehen.

Die ersten, diesbezüglichen Beobachtungen wurden bereits vor mehr als einem Jahrhundert von K a n e [1]) gemacht, der im Jahre 1838 feststellte, dass sich Aceton unter dem Einfluss von wasserentziehenden Mitteln mit sich selbst kondensiert unter Bildung von Mesityloxyd $(CH_3)_2 . C = CH . COCH_3$. Diese Reaktion ist dem aktivierenden Einfluss der mittelständigen Carbonylgruppe auf die endständigen Methylgruppen zuzuschreiben.

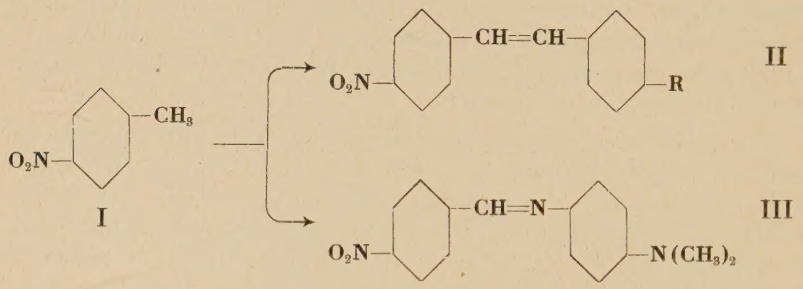
Seither waren solche Feststellungen ausserordentlich häufig. So ist bekannt, dass Methylgruppen aliphatischer Verbindungen, als auch solche, welche an einen heterocyclischen Ring gebunden sind, und schliesslich auch aromatisch kernständige Methylgruppen, eine gewisse Reaktionsfähigkeit haben können [2]). Ich werde mich im folgenden darauf beschränken, einige interessante Beispiele aus der Toluolreihe anzuführen, die mit meiner Arbeit in engerem Zusammenhang sind.

Im Toluol selbst ist die Methylgruppe ganz inaktiv. Sie ist aber aktiv im o- und p-Nitrotoluol. Die beiden Verbindungen können z. B. mit Aethyloxalat in Gegenwart von Natriumaethylat zu o-Nitro- und p-Nitro-phenyl-brenztraubensäure kondensiert werden [3]). Nur die ortho- und para-Stellung wirken aktivierend auf die Methylgruppe; denn das m-Nitrotoluol reagiert gar nicht. Die Aktivität der Wasserstoffatome der Methylgruppe scheint hauptsächlich durch die Nitrogruppe hervorgerufen zu werden; denn weder das o-Chlortoluol, noch der o-Toluylsäureester, noch der Ester der o-Toluol-sulfonsäure zeigen eine Reaktionsfähigkeit.

Die Methylgruppe des o- und p-Nitrotoluols reagiert mit Amylnitrit [4]) unter Einwirkung von Natriumaethylat, sowie in alkalischem Milieu mit Quecksilber(II)-oxyd [5]).

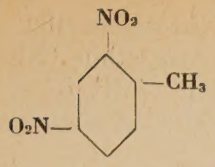
Das p-Nitrotoluol (I) kondensiert sich, bei Gegenwart von Piperidin als Katalysator, mit Benzaldehyd zum 4-Nitro-stilben (II,

R = H). Die Reaktion verläuft aber nur mit etwa 3—4 %iger Ausbeute. Verwendet man statt Benzaldehyd p-Dimethylamino-benzaldehyd, so erhält man das 4-Nitro-4'-dimethylamino-stilben (II, R = $N(CH_3)_2$) mit einer Ausbeute bis zu 22 %. Bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumcarbonat kondensiert sich p-Nitrotoluol in siedender alkoholischer Lösung auch mit p-Nitrosodimethylanilin in sehr geringer Ausbeute unter Bildung von p-Dimethylamino-anil des p-Nitro-benzaldehyds (III). Unter den gleichen Bedingungen reagiert das o-Nitrotoluol nicht [6]).

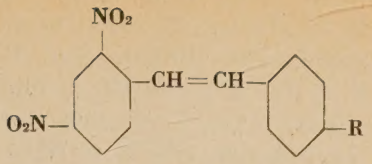


Viel besser ist die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe im 2,4-Dinitrotoluol (IV). Es kondensiert sich leicht mit aromatischen Aldehyden, in Gegenwart von Piperidin als Katalysator, zu den entsprechenden Stilbenen. Mit Benzaldehyd erhält man das 2,4-Dinitro-stilben [7]) (V, R = H); mit p-Dimethylamino-benzaldehyd das 2,4-Dinitro-4'-dimethylamino-stilben [8]) (V, R = $N(CH_3)_2$); mit Vanillin das 2,4-Dinitro-4'-oxy-3'-methoxy-stilben [9]) usw. Das 2,4-Dinitrotoluol reagiert auch leicht in siedender, alkoholischer Lösung in Gegenwart von wasserfreiem Natriumcarbonat mit Nitrosoderivaten. Je nach den Versuchsbedingungen und der Natur des angewandten Nitrosoderivates erhält man verschiedene Kondensationsprodukte: ein Azomethin (VI), ein Nitron (VII) oder ein Anilid (VIII) oder ein Gemisch von diesen Produkten [10]).

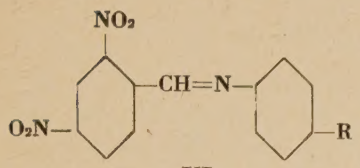
Die grosse Aktivität der Methylgruppe im 2,4-Dinitrotoluol ist bedingt durch die doppelte Wirkung der beiden Nitrogruppen in ortho- und para-Stellung. Jedoch reagieren andere Dinitrotoluole ähnlich, wenn wenigstens eine Nitrogruppe eine der bevorzugten Stellungen besetzt. Die Reaktionsfähigkeit ist aber immer schwächer als im 2,4-Dinitrotoluol, jedoch auf jeden Fall stärker als in Mononitroderivaten [6]) [11]). Das 2,6-Dinitrotoluol kann mit aromatischen Aldehyden, sowie mit p-Nitroso-dimethylanilin kondensiert werden. Das 2,5-Dinitrotoluol reagiert mit Aldehyden, und das 3,4-Dinitrotoluol gibt mit p-Nitroso-dimethylanilin ein Azomethin.



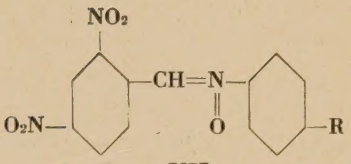
IV



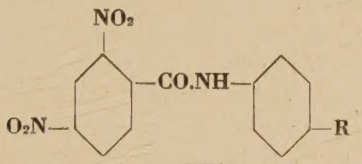
V



VI



VII



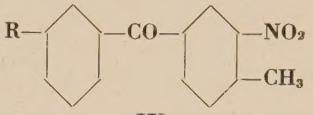
VIII

Im 2,4-Dinitrotoluol kann eine Nitrogruppe durch gewisse Atome oder Atomgruppen ersetzt werden, ohne dass die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe verloren geht. Man hat bis jetzt einen solchen aktivierenden Einfluss bei folgenden Substituenten festgestellt: bei den Halogenatomen [12]), bei der Nitrilgruppe [13]), bei Substituenten wie —$COOCH_3$, —$COOC_2H_5$, —$CONH_2$, —SO_2NH_2, —$SO_2NHC_6H_5$ [14]), dann bei Acylgruppen wie Benzoyl- [15]), Benzolsulfonyl- [15 bis]), Cinnamoyl- [16]) und Formyl- [17]), und schliesslich ist noch die Benzol-azogruppe C_6H_5—N = N— [18]) zu erwähnen. Es scheint jedoch, dass eine Nitrogruppe vorhanden sein muss, weil weder das 2,4-Dicyan-toluol [19]), noch das 2,4-Di-(benzol-sulfonyl)-toluol [20]) eine ähnliche Reaktionsfähigkeit zeigen.

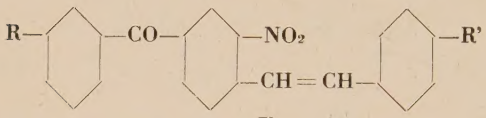
Die verschiedenen Stoffe, die man erhält, wenn man eine Nitrogruppe im 2,4-Dinitrotoluol durch einen der oben erwähnten Substituenten ersetzt, zeigen, wenigstens qualitativ, dieselbe Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe wie das 2,4-Dinitrotoluol selbst.

Unter den Atomgruppen, die eine Nitrogruppe im 2,4-Dinitrotoluol ersetzen können, sind die Acylgruppen hervorzuheben, da sie am weitgehendsten untersucht wurden. Von den Acylgruppen möchte ich insbesondere die Benzoylgruppe erwähnen. Ersetzt man im 2,4-Dinitrotoluol die Nitrogruppe in 4-Stellung durch die Benzoylgruppe, so erhält man das 4-Methyl-3-nitro-benzophenon (IX, R = H). Dieses Keton reagiert mit aromatischen Aldehyden wie z. B. mit Benzaldehyd, p-Dimethylamino-benzaldehyd und Anisal-

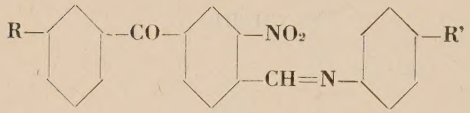
dehyd unter Bildung der entsprechenden Stilbene (X, R = H; R' = H bezw. $N(CH_3)_2$ bezw. OCH_3) und mit p-Nitroso-dimethylanilin unter Bildung eines Gemisches von einem Azomethin (XI, R = H; R' = $N(CH_3)_2$ und einem Anilid (XII, R = H; R' = $N(CH_3)_2$) [15] [21]). Ebenso verhält sich das 4-Methyl-3,3'-dinitrobenzophenon (IX, R = NO_2).



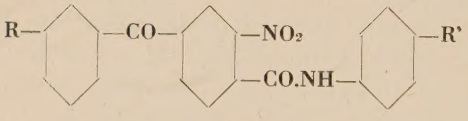
IX



X



XI



XII

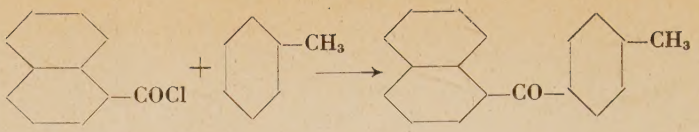
Dagegen scheint das 2-Methyl-5-nitro-benzophenon nicht mit aromatischen Aldehyden zu reagieren [15b]), und die Kondensation mit p-Nitroso-dimethylanilin gibt in sehr geringer Ausbeute nur ein Anilid und zwar das p-Dimethyl-amino-anilid der 5-Nitro-benzophenon-2-carbonsäure [15b] [21]).

Aehnliche Verhältnisse wie in der Benzophenonreihe findet man bei den Derivaten des Diphenylsulfons [15bis]). So kondensiert sich z. B. das 4-Methyl-3-nitro-diphenylsulfon mit Aldehyden zu Stilbenen und mit Nitrosokörpern zu Azomethinen. Im Gegensatz zum entsprechenden Derivat der Benzophenonreihe verhält sich das 2-Methyl-5-nitro-diphenylsulfon gleich wie sein Isomeres, d. h. es reagiert mit aromatischen Aldehyden und mit Nitrosoderivaten in normaler Weise. In den beiden Reihen wurden die Azomethine zu den entsprechenden Aldehyden hydrolysiert. Aus dem 2-Nitro-4-benzoyl-benzaldehyd und aus dem 2-Nitro-4-benzolsulfonyl-benzaldehyd wurden nach der Baeyerschen Methode das 6,6'-Dibenzoyl-indigo [15a]) und das 6,6'-Di-(benzol-sulfonyl)-indigo [15bis]) dargestellt.

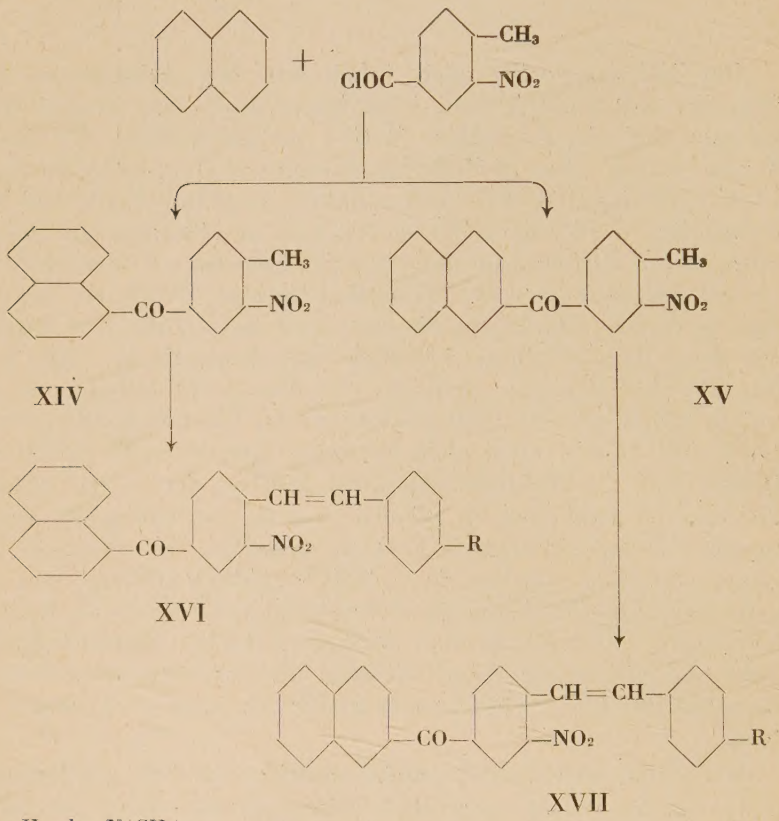
Theoretischer Teil

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, den aktivierenden Einfluss der α-Naphthoyl- und β-Naphthoylgruppe als weitere Acylgruppen auf ein p-ständiges Methyl zu untersuchen. Zu diesem Zweck waren das [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(1)]-keton (XIV) und das [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(2)]-keton (XV) notwendig. In diesen Produkten hat man in o-Stellung zur Methylgruppe eine Nitrogruppe und in p-Stellung die auf ihren Einfluss zu untersuchende α- bezw. β-Naphthoylgruppe. Es war zu erwarten, dass in diesen Substanzen, die eine ähnliche Konstitution besitzen wie das früher erwähnte 4-Methyl-3-nitro-benzophenon (IX, R = H), die Methylgruppe qualitativ dieselbe Reaktionsfähigkeit aufweisen würde. Die erwähnten substituierten Phenyl-naphthyl-ketone (XIV, XV) waren noch nicht bekannt. Um eventuell auftretende Unterschiede im reaktionsfördernden Einfluss der α- und β-Naphthoylgruppe feststellen zu können, war es notwendig, die beiden isomeren Ketone in reinster Form herzustellen. Als geeignete Ausgangsmaterialien wurden das p-Tolyl-naphthyl(1)-keton und das p-Tolyl-naphthyl(2)-keton in Aussicht genommen. Nach den Erfahrungen, die man in der Benzophenonreihe gemacht hat[22]), sollte die Nitrierung dieser Ketone mit konzentrierter Salpetersäure bei 80° die gewünschten Nitroderivate in guter Ausbeute liefern.

Die ersten Nitrierungsversuche wurden mit dem p-Tolyl-naphthyl(1)-keton (XIII) ausgeführt. Dieses Produkt habe ich durch Kondensation des α-Naphthoesäurechlorids mit Toluol nach Friedel-Crafts in guter Ausbeute erhalten. Die Nitrierung mit konzentrierter Salpetersäure bei 80° ergab leider nur Gemische, aus welchen man keine einheitlichen Produkte isolieren konnte. Aenderung der Salpetersäuredichte und der Reaktionstemperatur führten auch nicht zum Ziel. Nur als man rauchende Salpetersäure von der Dichte 1,51 oder Nitriersäure brauchte, gelang es, ein Trinitroderivat zu isolieren. Da diese Nitrierungsversuche mit dem p-Tolyl-naphthyl(1)-keton erfolglos blieben, war zu vermuten, dass sie mit dem isomeren β-Keton ebenfalls nicht gelingen würden. Deshalb habe ich auf diesbezügliche Versuche verzichtet.



XIII



XIV XV

XVI

XVII

R = H oder $N(CH_3)_2$

Wird ein Säurechlorid mit Naphthalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid kondensiert, so erhält man in der Regel die beiden isomeren α- und β-Ketone [23]). In bestimmten Fällen lassen sie sich über die Pikrinsäure-Additionsverbindung voneinander trennen [24]).

Durch Kondensation von 4-Methyl-3-nitro-benzoesäurechlorid mit Naphthalin in Schwefelkohlenstofflösung nach Friedel-Crafts erhielt ich ein Gemisch von zwei Ketonen. Durch Behandlung des Gemisches in benzolischer Lösung mit Pikrinsäure lässt sich das

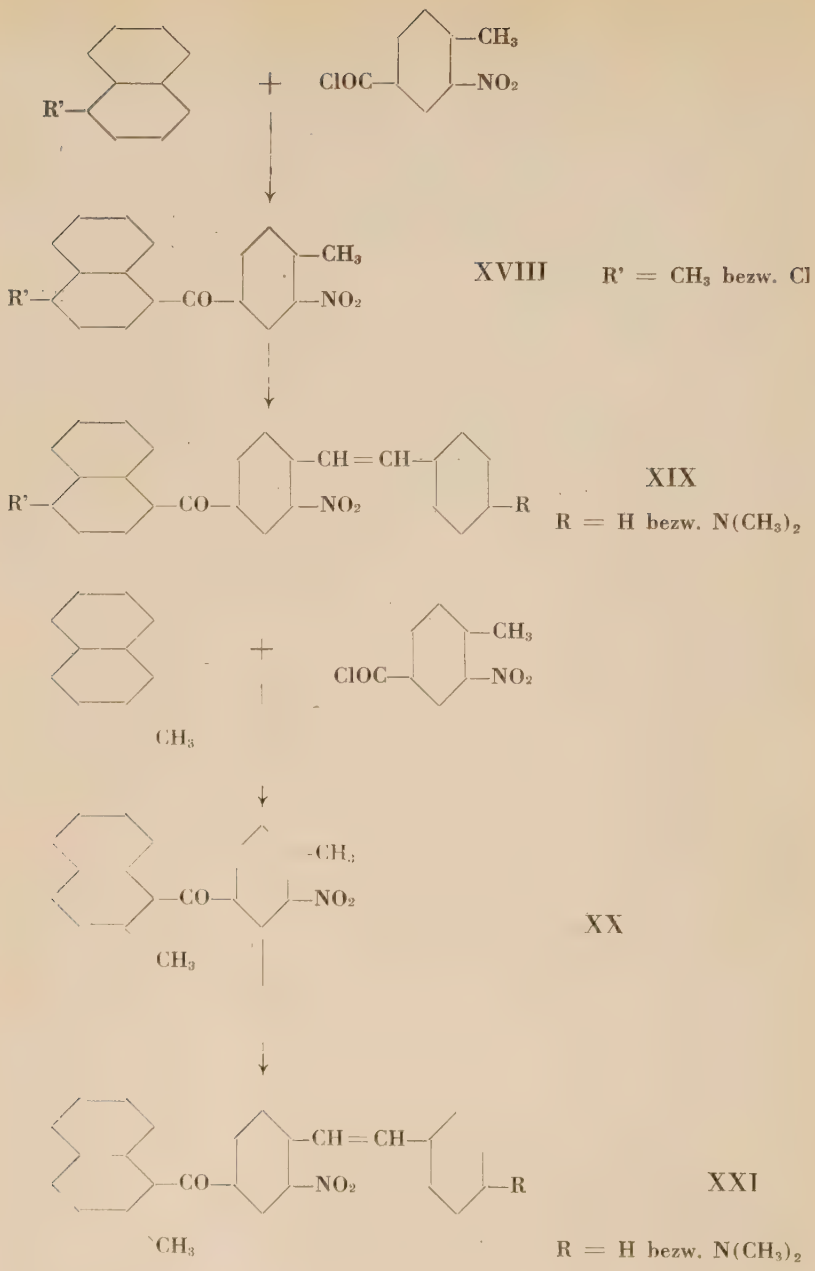
eine als Pikrinsäure-Additionsverbindung isolieren, während das isomere in der Mutterlauge bleibt. Durch Zersetzung der Additionsverbindung gewinnt man ein Keton vom Smp. 103°, das sich als das [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(1)]-keton (XIV) erwies. Durch Reduktion mit Natriumsulfid und anschliessende Desaminierung erhält man nämlich das p-Tolyl-naphthyl(1)-keton, welches, wie früher erwähnt, auf synthetischem Wege erhalten wurde. Die Ausbeute an reinem [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(1)]-keton beträgt 63 % der Theorie.

Aus der benzolischen Mutterlauge der Additionsverbindung des α-Isomeren gewinnt man in geringer Ausbeute ein anderes Keton vom Smp. 139°, welches nur das [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(2)]-keton (XV) sein kann. Dieses letzte Keton gewinnt man in besserer Ausbeute, wenn man nach Buu-Hoi und P. Cagniant[25]) das 4-Methyl-3-nitro-benzoesäurechlorid mit Naphthalin in nitrobenzolischer Lösung kondensiert.

Wird ein Säurechlorid nicht mit Naphthalin kondensiert, sondern mit einem geeigneten α-substituierten Naphthalinderivat, so wird nur ein einziges Reaktionsprodukt erhalten, wo sich die Acylgruppe in p-Stellung zum schon vorhandenen Substituenten befindet[26]).

Durch Kondensation des 4-Methyl-3-nitro-benzoesäurechlorids mit α-Chlornaphthalin bezw. mit α-Methylnaphthalin erhielt ich in guter Ausbeute einheitliche Reaktionsprodukte, nämlich das [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[1-Chlor-naphthyl(4)]-keton (XVIII, R' = Cl bezw. das [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[1-methyl-naphthyl(4)]-keton (XVIII, R' = CH_3).

Das 4-Methyl-3-nitro-benzoesäurechlorid habe ich auch mit β-Methyl-naphthalin mittels Aluminiumchlorid in CS_2-Lösung kondensiert. Aus dem rohen, nicht einheitlichen Reaktionsprodukt gelang es mir, ein definiertes Keton in 26 %iger Ausbeute zu isolieren. Seine Konstitution scheint mir nicht ganz gesichert zu sein. Zwar ist es bekannt, dass bei manchen Kondensationen der Acylchloride mit β-substituierten Naphthalinderivaten in CS_2-Lösung nach Friedel-Crafts die Acylgruppen in der Hauptsache in 1-Stellung und nur in geringem Masse in 6-Stellung eintreten, und dass in einigen Fällen die Verwendung des Nitrobenzols als Lösungsmittel das Verhältnis der beiden Isomeren zugunsten des in 6-Stellung acylierten verschiebt[27]). Anderseits weiss man auch, dass sich bei der Einwirkung des Acetylchlorids, bezw. des Phenylessigsäurechlorids auf β-Methyl-naphthalin in nitrobenzolischer wie in CS_2-Lösung die 6- und 8-acylierten Derivate bilden[27a]). Ich möchte deshalb dem erhaltenen Keton nur mit Vorbehalt die Konstitution eines [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[2-methyl-naphthyl(1)]-ketons zuschreiben.

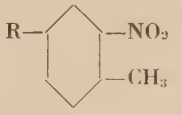


Der Erwartung entsprechend haben die oben erwähnten Ketone (XIV, XV, XVIII, R' = CH_3 bezw. Cl, XX) mit aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Piperidin als Katalysator auf normale

Weise reagiert. Ich erhielt mit guter Ausbeute aus dem [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(1)]-keton mit Benzaldehyd das [3-Nitro-4-styryl-phenyl]-[naphthyl(1)]-keton (XVI, R = H) und mit p-Dimethylamino-benzaldehyd das [3-Nitro-4-(p-dimethylamino-styryl)-phenyl]-[naphthyl(1)]-keton (XVI, R = $N(CH_3)_2$); entsprechend aus dem [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(2)]-keton das [3-Nitro-4-styryl-phenyl]-[naphthyl(2)]-keton (XVII, R = H) und das [3-Nitro-4-(p-dimethylamino-styryl)-phenyl]-[naphthyl(2)]-keton (XVII, R = $N(CH_3)_2$). Auf ganz ähnliche Weise erhielt ich aus den Ketonen der Formeln XVIII und XX mit Benzaldehyd und p-Dimethylamino-benzaldehyd die entsprechenden Stilbene der Formeln XIX und XXI.

Der aktivierende Einfluss eines Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe lässt sich schätzen durch die mehr oder weniger grosse Leichtigkeit, mit der die Kondensation vor sich geht. Für diese Leichtigkeit findet man ein Mass in verschiedenen experimentellen Faktoren, wie in der Ausbeute, in der optimalen Reaktionstemperatur, in der Reaktionsdauer u. a.

In der folgenden Tabelle findet man die Ausbeuten und die optimalen Temperaturen für die oben erwähnten Kondensationen. Zum Vergleich sind ebenfalls die Kondensationen des 4-Methyl-3-nitro-benzophenons mit denselben Aldehyden angeführt[15]). Die Ausbeuten beziehen sich auf reine Kondensationsprodukte. Die Reaktionsdauer war überall ungefähr dieselbe, d. h. 3—4 Stunden.

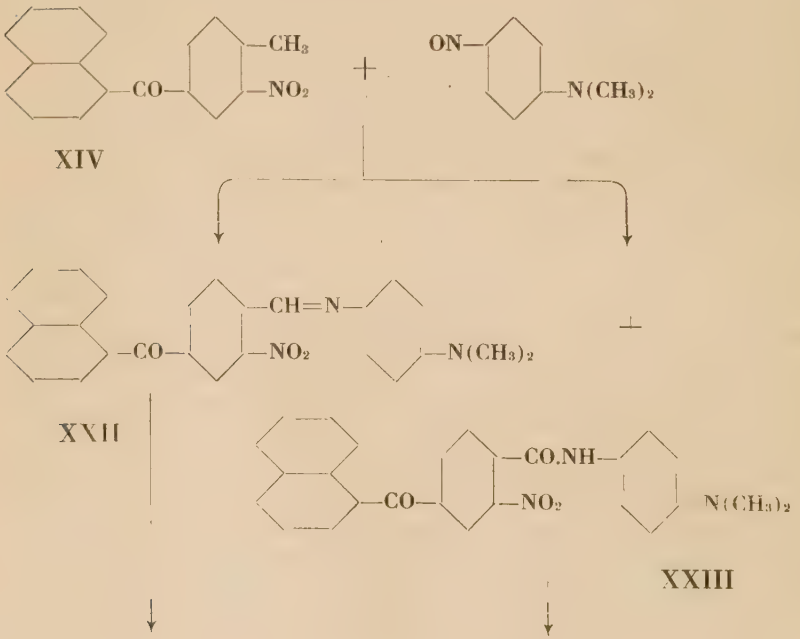


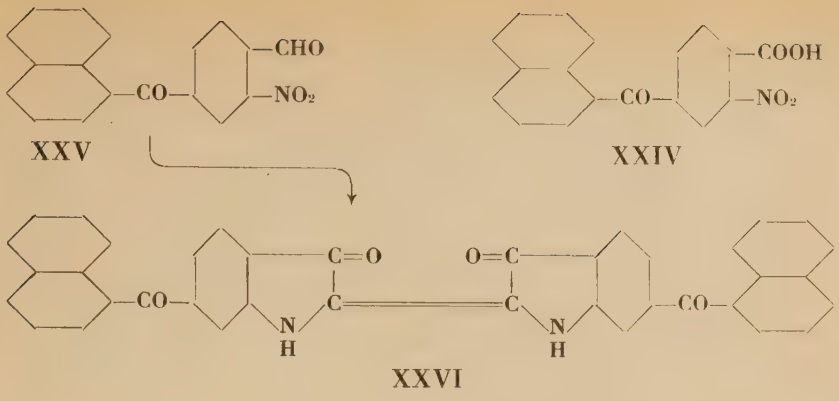
R =	kond. mit Benzaldehyd		kond. mit p-Dimethyl-amino-benzaldehyd	
	opt. Temp.	Ausbeute	opt. Temp.	Ausbeute
Benzoyl-	155°	45 %	160°	70 %
α-Naphthoyl-	135°	84 %	135°	90 %
β-Naphthoyl-	145°	77 %	135°	83 %
[4-Methyl-naphthoyl-(1)]-	135°	78 %	120°	77 %
[4-Chlor-naphthoyl-(1)]-	145°	79 %	135°	79 %
[2-Methyl-naphthoyl-(1)]-	135°	63 %	135°	70 %

Selbstverständlich bilden die angegebenen Zahlen nur ein ungefähres Mass für die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe; denn die Verarbeitung und die Reinigungsverfahren waren nicht immer identisch. Wie die Tabelle zeigt, scheint die Naphthoylgruppe allgemein etwas aktivierender auf die Methylgruppe zu wirken als die Benzoylgruppe. Einen deutlichen Unterschied haben wir besonders bei den Kondensationen mit Benzaldehyd, während mit p-Dimethylamino-benzaldehyd die Ausbeuten fast gleich sind. Ferner sehen wir, dass die α-Naphthoylgruppe etwas besser wirkt als die isomere β-Naphthoylgruppe.

Das [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(1)]-keton und das [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(2)]-keton reagierten mit Nitrosoderivaten ebenfalls in normaler Weise. Kondensiert man das erstere mit p-Nitroso-dimethylanilin in alkoholischer Lösung in Gegenwart von trockenem Natriumcarbonat als Katalysator, so erhält man ein Azomethin, d. h. das p-Dimethylamino-anil des 2-Nitro-4-naphthoyl(1)-benzaldehyds (XXII) und ein Anilid, nämlich das p-Dimethylamino-anilid der 2-Nitro-4-naphthoyl(1)-benzoesäure (XXIII).

Ganz analog kondensierte ich das zweite Keton mit p-Nitroso-dimethylanilin und erhielt entsprechend ein Azomethin, das p-Dimethylamino-anil des 2-Nitro-4-naphthoyl(2)-benzaldehyds (XXVII) und ein Anilid, d. h. das p-Dimethylamino-anilid der 2-Nitro-4-naphthoyl(2)-benzoesäure (XXVIII).



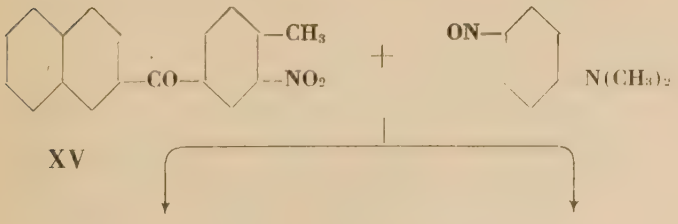


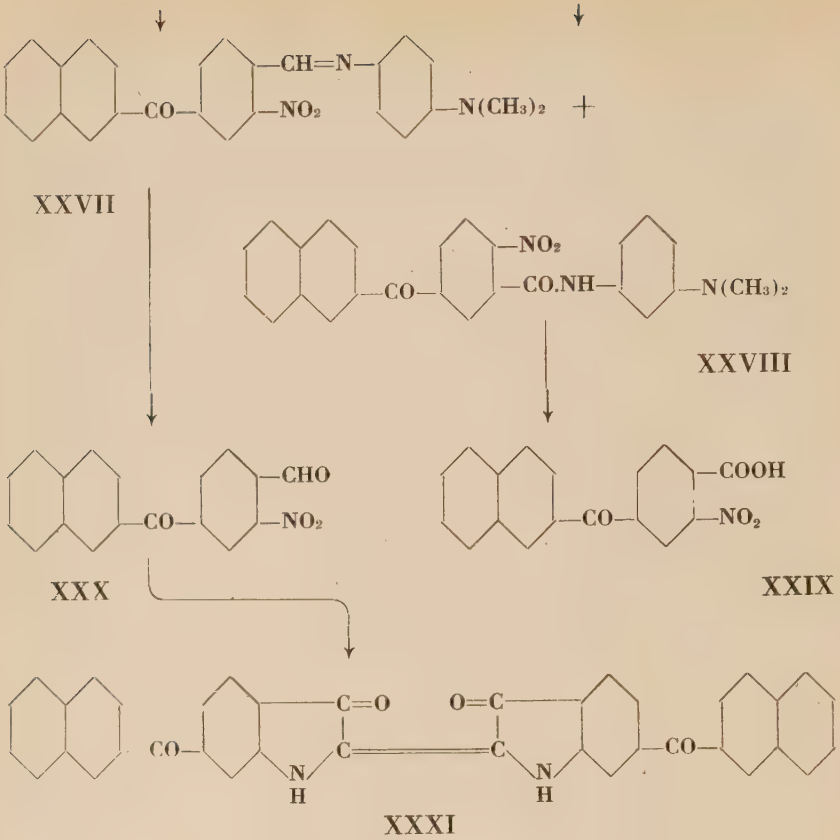
Die Gesamtausbeute an Azomethin und Anilid beträgt in beiden Fällen ungefähr 14 % der Theorie.

Aus den beiden erwähnten Aniliden (XXIII, XXVIII) erhielt ich durch Verseifen mit konzentrierter Salzsäure die 2-Nitro-4-naphthoyl(1)-benzoesäure (XXIV) und die 2-Nitro-4-naphthoyl(2)-benzoesäure (XXIX).

Durch Hydrolyse der Azomethine (XXII, XXVII) mit verdünnter Salzsäure gewinnt man den 2-Nitro-4-naphthoyl(1)-benzaldehyd (XXV) und den 2-Nitro-4-naphthoyl(2)-benzaldehyd (XXX). Sie lassen sich durch Bildung ihrer Phenylhydrazone charakterisieren. Ferner erhält man aus den beiden Aldehyden durch Kondensation mit Aceton nach der Baeyerschen Methode die entsprechenden Indigoderivate, d. h. das 6,6'-Bis-[naphthoyl(1)]-indigo (XXVI) und das 6,6'-Bis[naphthoyl(2)]-indigo (XXXI). Die beiden Farbstoffe sind blau mit schwachem Grünstich. Die grüne Nuance ist ausgeprägter als beim 6,6'-Dibenzoyl-indigo [15a]). Die gefärbte Baumwolle ist ebenfalls etwas grüner.

Es fällt auf, dass die Ausbeuten der Reaktionen der beiden isomeren Ketone mit p-Nitroso-dimethylanilin relativ klein sind, während sie bei den Kondensationen derselben Ketone mit aromatischen Aldehyden, wie die oben angeführte Tabelle zeigt, gut waren.





Bei dem entsprechenden Benzophenonderivat, d. h. dem 4-Methyl-3-nitro-benzophenon gab die Reaktion mit p-Nitroso-dimethylanilin ein Azomethin in einer Ausbeute von 45 % [15a]) und daneben noch eine geringe Menge Anilid. Bei den Kondensationen desselben Benzophenonderivates mit Benzaldehyd bezw. p-Dimethylaminobenzaldehyd entstanden Stilbene in 45 %iger bezw. 70 %iger Ausbeute der Theorie [15]).

Diese einander gegenübergestellten Ausbeuten zeigen deutlich, dass man die Resultate verschiedener Reaktionen mit Vorsicht beurteilen muss. Die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe bei geeignet substituierten aromatischen Körpern hängt nicht nur von der Natur der aktivierenden Substituenten ab, deren Einfluss man untersuchen will, sondern auch von der Reaktion, die man zu diesem Zweck verwendet. So darf man die Resultate bei den Kondensationen mit aromatischen Aldehyden nicht ohne weiteres mit denjenigen bei den Reaktionen mit Nitrosoderivaten vergleichen.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien

α-Naphthoesäure

Die α-Naphthoesäure erhielt ich nach einer in den Organic Syntheses [28]) angegebenen Vorschrift.

20 g α-Brom-naphthalin ergaben 12,4 g α-Naphthoesäure oder 74 % der Theorie. Die Literatur gibt 68—70 % an. Die Säure lässt sich gut aus Alkohol kristallisieren. Man erhält schöne, weisse Nadeln vom Smp. 166 °*).

Die ausgefällte Rohsäure lässt sich sehr schwer trocknen. Sie kann nur durch Schmelzen vollständig entwässert werden. Dies ist für die Herstellung des Säurechlorids aus der Rohsäure zu beachten.

α-Naphthoesäurechlorid [29])

Das α-Naphthoylchlorid wurde durch Behandlung der α-Naphthoesäure mit Phosphorpentachlorid erhalten. Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck destilliert. Aus 40 g Säure erhielt ich 42 g Säurechlorid oder 95 % der Theorie. Sdp. (12 mm) 166 °; Smp. 20 °.

4-Methyl-3-nitro-benzoesäure

Diese Säure wurde durch Nitration der p-Toluylsäure mit rauchender Salpetersäure d = 1,51 erhalten [30]). Einen Teil habe ich durch Nitrierung des p-Tolunitrils [31]) und Verseifung des Nitro-p-tolunitrils mit 70 %iger Schwefelsäure hergestellt. Die Nitrosäure kristallisiert sehr gut aus Alkohol in rhomboederähnlichen Kristallen vom Smp. 194 °.

4-Methyl-3-nitro-benzoesäurechlorid [32])

Durch Behandlung der 4-Methyl-3-nitro-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid erhielt ich das Säurechlorid in fast quantitativer Ausbeute. Zur Reinigung destillierte ich es unter vermindertem Druck. Sdp. (13 mm) 160 °; Smp. 18—20 °.

*) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

1. [4-Methyl-phenyl] - [naphthyl(1)]-keton (XIII)

Die Kondensation von α-Naphthoesäurechlorid mit Toluol nach Friedel-Crafts führte ich in Anlehnung an die Vorschrift, die G. Reddelien[33]) für das Phenyl-naphthyl(1)-keton angibt, aus.

Zu 12 g α-Naphthoesäurechlorid gibt man 13,2 g Toluol und verdünnt mit 38 g Schwefelkohlenstoff. Dann gibt man bei gewöhnlicher Temperatur 9 g Aluminiumchlorid in kleinen Anteilen langsam zu.

Die Kondensation beginnt sofort, sichtbar an der ziemlich starken Salzsäureentwicklung. Nach dem Abklingen der Hauptreaktion bei gewöhnlicher Temperatur erwärmt man noch 2 Stunden auf schwach geheiztem Wasserbad am Rückfluss. Dann destilliert man den Schwefelkohlenstoff im Vakuum ab. Zur Zersetzung giesst man das Reaktionsgemisch auf Eis und treibt das unveränderte Toluol mit Wasserdampf über. Das Keton bleibt als hellbraunes Oel im Kolben zurück. Beim Abkühlen wird es zähflüssig und zum Teil fest. Es wird in Aether aufgenommen und die aetherische Lösung mit verdünnter Salzsäure, verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Dann wird der Aether vollständig abdestilliert und das schwach braune Produkt in Alkohol aufgenommen. Durch Konzentrieren der alkoholischen Lösung scheidet sich das Reaktionsprodukt noch in unreiner Form aus. Der Smp. liegt bei 80°. Durch mehrmalige Behandlung der alkoholischen Lösung mit Tierkohle und Einengen erhält man das Keton in hellgelben, prismatischen Nadeln, die bei 86° schmelzen (Literatur Smp. 85°)[34]). Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 13,5 g oder 87 % der Theorie.

2. Versuche zur Nitrierung von [4-Methyl-phenyl] - [naphthyl(1)]-keton (XIII)

Die Aufgabe war, das [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(1)]-keton auf einfachem Wege zu erhalten. Ich dachte zunächst an die Nitrierung des [4-Methyl-phenyl]-[naphthyl(1)]-ketons nach einer Vorschrift, die von L. Chardonnens[22]) für die Nitrierung des 4-Methyl-benzophenons zum 4-Methyl-3-nitro-benzophenon angegeben wurde.

Zu 1 g Keton gab ich 10 ccm konzentrierte Salpetersäure (d = 1,40) und erwärmte im Wasserbad während 8 Stunden bei 75—80° am Rückfluss. Aus dem Reaktionsgemisch konnte ich leider kein einheitliches Produkt isolieren. Das hellgelbe Rohprodukt liess sich aus den üblichen Lösungsmitteln nicht kristallisieren. Der Smp.

des Rohproduktes war unscharf und bewegte sich von 70° bis 110°. Es handelte sich dabei wahrscheinlich um ein Gemisch verschiedener Nitrationsprodukte, in denen der Naphthalinkern mitnitriert wurde.

Durch Aenderung der Salpetersäuredichte von 1,40 bis 1,48 versuchte ich in 10 weiteren Versuchen doch zum Ziel zu kommen. Jedoch gelang es mir in keinem Falle, ein definiertes Produkt zu fassen.

Dann führte ich noch einige Nitrierungen mit rauchender Salpetersäure (d = 1,51—1,52), sowie mit Nitriersäure (1 Teil HNO_3 + 3 Teile H_2SO_4) aus. Ferner wurde das Keton in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und Kaliumnitrat in 1-, 2- und 3-molarer Menge zugegeben. Diese Versuche wurden immer bei tiefer Temperatur (—15° bis 0°) ausgeführt. Die Nitration verlief ziemlich heftig unter Wärmeentwicklung. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen, worauf sich das Rohprodukt ausschied und bequem abnutschen liess. Da es nicht homogen war, wurde es in Benzol aufgelöst und an Aluminiumoxyd chromatografiert. Nach Entwicklung mit Benzol zeigte das Chromatogramm 3 Zonen: eine obere, kurze, dunkelbraune, dann eine längere, rosafarbene und schliesslich eine hellgelbe. Aus der mittleren Zone isolierte ich ein weisses, aus Benzol und Toluol kristallisierbares Produkt vom Smp. 189,5°. Die Stickstoffanalyse deutet auf ein Trinitroderivat. Die untere Zone ergab ein tiefschmelzendes Produkt, das nicht kristallisiert werden konnte. Die Ausbeute an Trinitroketon war in allen Fällen gering und betrug nur ca. 10 %.

0,1875 g Subst. gaben 19,00 ccm N_2 (18°, 705 mm)
$C_{18}H_{11}O_7N_3$ (381,29) Ber. N 11,02 % Gef. N 11,03 %

3. [4-Methyl-3-nitro-phenyl] - [naphthyl(1)]-keton (XIV)

Dieses Produkt erhält man durch Kondensation des 4-Methyl-3-nitro-benzoesäurechlorids mit Naphthalin nach Friedel-Crafts. Dabei hielt ich mich an die Vorschrift von E. Caille[35]), der das Phenyl-naphthyl(1)-keton aus Benzoesäurechlorid und Naphthalin hergestellt hat.

Man löst 25,8 g Naphthalin und 40 g 4-Methyl-3-nitro-benzoesäurechlorid in 300 ccm Schwefelkohlenstoff. Dann gibt man 26,8 g Aluminiumchlorid in kleinen Anteilen zu und achtet darauf, dass die Temperatur nicht über 25° steigt. Dann hält man die Lösung auf dem Wasserbad während 2—3 Stunden am Rückfluss in schwachem Sieden. Das Reaktionsgemisch wird zur Zersetzung auf Eis gegossen und mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Dann

wird das Lösungsmittel, sowie das nicht umgesetzte Naphthalin mit Wasserdampf abgeblasen. Das Rohketon sammelt sich als braune, klebrige Masse am Boden des Kolbens und wird nach dem Abkühlen halbfest. Dieses Rohprodukt wird nun in 500 ccm Benzol gelöst und die Lösung gründlich mit verdünnter Salzsäure, verdünnter Natronlauge und mit Wasser gewaschen, dann mit Calciumchlorid getrocknet und auf 200 ccm eingeengt. Nach kurzer Zeit beginnt das Nitroketon aus der Lösung zu kristallisieren. Nach Stehen über Nacht hat sich ziemlich viel ausgeschieden. Der Niederschlag wird abgenutscht und getrocknet. Ausbeute 35 g. Aus der Benzol-Mutterlauge erhält man durch Eindampfen weitere 11,5 g.

Das so erhaltene Produkt ist aber nicht einheitlich und zeigt einen unscharfen Smp. zwischen 90° und 130°. Es handelt sich, wie im theoretischen Teil schon angedeutet wurde, um ein Isomerengemisch von [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(1)]-keton mit [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(2)]-keton. Durch vorsichtige, fraktionierte Kristallisation aus Benzol oder Alkohol lässt sich aus dem Gemisch eine geringe Menge eines bei 138—139° schmelzenden Stoffes isolieren, welcher sich, wie weiter unten gezeigt wird, als das β-Isomere erwies. Eine richtige Trennung gelingt aber auf diese Weise nicht. Jedoch weiss man nach L. Rousset[24]), dass gewisse α- und β-isomere Naphthalinderivate sich mittels Pikrinsäure trennen lassen. Diese Methode führt auch hier zum Ziel.

6,9 g Pikrinsäure und 8,8 g Nitroketongemisch werden in 30 ccm Benzol bei Siedehitze gelöst. Dann lässt man 24 Stunden stehen. Die Additionsverbindung von [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(1)]-keton mit Pikrinsäure scheidet sich kristallin aus. Sie wird abgenutscht, mit 20 ccm Benzol gewaschen und aus 40 ccm Benzol umkristallisiert. Man erhält gelbe, feine Nädelchen, die in Büscheln wachsen. Ausbeute 13.5 g oder 85 % der Theorie. Smp. 109°.

0,3045 g Subst. gaben 0,6198 g CO_2 und 0,0861 g H_2O
0,2011 g Subst. gaben 19,75 ccm N_2 (18°, 704 mm)
$C_{24}H_{16}O_{10}N_4$ (520,40) Ber. C 55,39 H 3,10 N 10,77 %
Gef. C 55,55 H 3,16 N 10,67 %

5,2 g Pikrinsäure-Additionsverbindung werden mit 100 ccm 10 %iger Natriumcarbonatlösung in der Wärme behandelt. Das ausgeschiedene Nitroketon wird abgenutscht, mit Wasser gut gewaschen und aus Alkohol kristallisiert. Ausbeute 2,7 g oder 93 % der Theorie.

0,1948 g Subst. gaben 0,5292 g CO_2 und 0,0787 g H_2O
0,1400 g Subst. gaben 6,15 ccm N_2 (13°, 711 mm)
$C_{18}H_{13}O_3N$ (291,29) Ber. C 74,22 H 4,50 N 4,81 %
Gef. C 74,14 H 4,52 N 4,91 %

Das [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(1)]-keton bildet feine, weisse Nädelchen, die in Alkohol und Benzol sehr gut, in Aether etwas weniger löslich sind. Smp. 103°.

Aus der ursprünglichen, benzolischen Mutterlauge der isolierten Additionsverbindung vom Smp. 108—109° gewinnt man durch Einengen eine geringe Menge des schon oben erwähnten [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(2)]-ketons. Unter den gewählten Bedingungen hat sich also durch Kondensation von 4-Methyl-3-nitro-benzoesäurechlorid mit Naphthalin in weit überwiegender Menge das α-Isomere, d. h. das [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(1)]-keton gebildet.

4. [4-Methyl-3-amino-phenyl] - [naphthyl(1)]-keton

Das [4-Methyl-3-amino-phenyl]-[naphthyl(1)]-keton erhält man in guter Ausbeute durch Reduktion des [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(1)]-ketons in alkoholischer Lösung mit Natriumsulfid.

Man löst in einem 500 ccm-Erlenmeyerkolben 5,8 g (0,02 Mol) reines Nitroketon (Smp. 103°) in 80 ccm heissem Alkohol. Zu der fast zum Sieden erhitzten Lösung lässt man eine heisse Lösung von 9,7 g (0,04 Mol) kristallisiertem Natriumsulfid in einem Gemisch von 20 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser langsam zutropfen. Die Reaktion beginnt sofort, sichtbar an der von gelb über grün nach braun auftretenden Farbveränderung des Gemisches. Nach erfolgtem Zusetzen der Natriumsulfidlösung, was ca. 45 Minuten in Anspruch nimmt, wird das Reaktionsgemisch noch einige Minuten zum Sieden erwärmt und dann unter Umrühren in 300 ccm Wasser gegossen. Das Aminoketon fällt milchig aus, wird beim Abkühlen und Schütteln klebrig, fest, und haftet an der Wandung des Erlenmeyerkolbens. Es lässt sich nicht abnutschen und wird am besten mit einem Glasstab gesammelt.

Das so erhaltene, unreine Produkt wird in 400 ccm kochendem Wasser aufgeschlämmt und mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis sich nichts mehr auflöst. Die siedende Lösung wird durch Watte filtriert und das noch heisse Filtrat bis zur alkalischen Reaktion unter kräftigem Schütteln mit konzentrierter Ammoniaklösung versetzt. Unter ständigem Umrühren kühlt man ab und erhält das Amin in hellgelben Flocken und klebrigen Kügelchen. Ausbeute 4,5 g, d. h. ca. 86 % der Theorie.

Die Versuche, das Aminoketon aus Methanol, Aethanol, Aether, Petrolaether oder Benzol zu kristallisieren, misslangen mir.

Chlorhydratbildung:

2 g Aminoketon werden in 50 ccm Aether gelöst. In die bis auf 0° abgekühlte Lösung leitet man bis zur vollständigen Ausschei-

dung des Chlorhydrates einen Strom von trockenem Salzsäuregas. Das fast farblose Produkt wird abgenutscht und gründlich mit Aether gewaschen. Man erhält 2,25 g vom Smp. 216°, was quantitativer Ausbeute entspricht.

0,3493 g Subst. gaben 0,9268 g CO_2 und 0,1664 g H_2O
0,2640 g Subst. gaben 11,33 ccm N_2 (16°, 697,3 mm)
0,3462 g Subst. gaben 0,1687 g AgCl

$C_{18}H_{16}ONCl$ (297,78)	Ber.	C 72,60	H 5,42	N 4,70	Cl 11,91 %
	Gef.	C 72,41	H 5,33	N 4,65	Cl 12,05 %

Acetylierung des Amins:

Man löst 1 g Amin in 30 ccm Aether, gibt 0,8 g Essigsäureanhydrid zu und versetzt mit 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Das Acetylderivat scheidet sich sofort in grossen, weissen Flocken aus. Aus Alkohol kristallisiert es in feinen, prismatischen Nädelchen vom Smp. 151°. Die Ausbeute ist quantitativ.

Die Analyse ergab stimmende Resultate für H und N, während die C-Werte über 10 % zu tief ausfielen. In dieser Verbindung scheint also der Kohlenstoff sehr schwer verbrennbar zu sein.

Ueberführung des Amino-ketons in das [4-Methyl-phenyl]-[naphthyl(1)]-keton:

5 g Aminchlorhydrat werden in 30 ccm verdünnter Salzsäure aufgeschlämmt und das Gemisch auf —2° abgekühlt. Dann diazotiert man mit einer Lösung von 1,3 g $NaNO_2$ in 6 ccm Wasser unter mechanischer Rührung, indem man darauf achtet, dass die Temperatur nicht über 0° steigt.

In die auf —2° abgekühlte Diazolösung giesst man unter guter Eiskühlung nach und nach eine Lösung von 7 g Zinn(II)-chlorid und 8,5 g Natriumhydroxyd in 45 ccm Wasser. Nach beendeter Reaktion lässt man einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt schliesslich auf etwa 50°. Das gebildete Keton schwimmt oben auf und kann gut mit einem Glasstab gesammelt werden. Man löst es in Benzol auf, wäscht die Lösung mit verdünnter Salzsäure, verdünnter Lauge und mit Wasser, trocknet mit Calciumchlorid und verdampft das Lösungsmittel. Der Rückstand wird nun vorsichtig im Vakuum destilliert. Das erstarrte Destillat lässt sich gut aus Alkohol in hellgelben, prismatischen Nadeln kristallisieren, die bei 86° schmelzen. Das Produkt ist identisch mit dem durch Kondensation aus α-Naphthoesäurechlorid und Toluol erhaltenen und unter **1.** beschriebenem. Der Mischschmelzpunkt gibt keine Depression. Ausbeute an reinem Produkt 2,5 g, d. h. ca. 60 % der Theorie.

0,1638 g Subst. gaben 0,5261 g CO_2 und 0,0835 g H_2O

$C_{18}H_{14}O$ (246,29)	Ber.	C 87,78	H 5,73 %	
	Gef.	C 87,65	H 5,70 %	

Durch die ausgeführte reduzierende Desaminierung ist bewiesen, dass das Nitroketon vom Smp. 103° wirklich das [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(1)]-keton ist. Somit muss das andere Nikroketon vom Smp. 138—139° das β-Derivat sein.

5. [4-Methyl-3-nitro-phenyl] - [naphthyl(2)]-keton (XV)

Dieses Nitroketon wurde in sehr geringer Ausbeute bei der unter **3.** beschriebenen Kondensation von 4-Methyl-3-nitro-benzoesäurechlorid mit Naphthalin erhalten. Um die Ausbeute zu erhöhen, habe ich eine von Buu-Hoi und P. Cagniant[25]) angegebene, allgemeine Vorschrift zur Bildung von β-Naphthalinderivaten für meinen Fall modifiziert.

13 g Naphthalin und 20 g 4-Methyl-3-nitro-benzoesäurechlorid werden bei gewöhnlicher Temperatur in 100 ccm Nitrobenzol gelöst. Dann kühlt man die Lösung auf —2° ab und versetzt sie mit 27 g Aluminiumchlorid, welches man ganz langsam in kleinen Anteilen zugibt. Dabei wird der Kolbeninhalt häufig gut durchgeschüttelt. Die Temperatur soll nicht über 0° steigen. Nach kurzer Zeit beginnt die Salzsäuregasentwicklung. Nachdem alles Aluminiumchlorid zugegeben ist, fährt man mit Durchschütteln fort und lässt das Reaktionsgemisch langsam Zimmertemperatur annehmen. Hierauf wird der Kolben 24 Stunden stehen gelassen. Die anschliessende Zersetzung des Gemisches und die weitere Behandlung geschieht wie unter **3.** beschrieben. Man erhält so 21 g eines Gemisches der beiden α- und β-Ketone, was 72 % der Theorie entspricht.

Aus diesem Gemisch kann man durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol oder aus Aether-Benzol (1 : 1) 7,8 g, d. h. 27 % der Theorie, reines, bei 138—139° schmelzendes β-Keton isolieren.

Das [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(2)]-keton kristallisiert in schönen, weissen Blättchen aus Alkohol, woselbst es bedeutend weniger löslich ist als das α-Isomere.

0,1892 g Subst. gaben 0,5150 g CO_2 und 0,0761 g H_2O
0,1616 g Subst. gaben 7,32 ccm N_2 (18°, 710 mm)
$C_{18}H_{13}O_3N$ (291,29) Ber. C 74,22 H 4,50 N 4,81 %
Gef. C 74,28 H 4,50 N 4,96 %

6. [4-Methyl-3-nitro-phenyl] - [1-methyl-naphthyl(4)]-keton (XVIII, R' = CH_3)

Dieses Produkt erhält man durch Kondensation des Säurechlorids der 4-Methyl-3-nitro-benzoesäure mit 1-Methyl-naphthalin nach Friedel-Crafts.

7,1 g (0,05 Mol) α-Methylnaphthalin und 10,0 g (0,05 Mol) Säurechlorid werden in 75 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. Die Lösung wird auf 0° abgekühlt und mit 6,6 g (0,05 Mol) Aluminiumchlorid, welches fein pulverisiert wurde, in kleinen Anteilen versetzt. Die Reaktionslösung verfärbt sich sofort nach Zugabe von Aluminiumchlorid nach dunkelbraun-rot. Die Salzsäuregasentwicklung beginnt nach kurzer Zeit. Damit sich das Reaktionsgemisch nicht erwärmt, wird der Kolben in Eiswasser gekühlt. Nachdem alles Aluminiumchlorid zugegeben ist, schüttelt man den Kolbeninhalt noch längere Zeit tüchtig durch und lässt den Kolben dann über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Anderntags erwärmt man das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad am Rückfluss während einer Stunde zum Sieden. Dann wird auf 0° abgekühlt und der Kolbeninhalt wie üblich zersetzt und aufgearbeitet. Man erhält so 13 g Rohprodukt vom Smp. 108°. Ausbeute 85 % der Theorie.

Zur Reinigung löst man das erhaltene Kondensationsprodukt in 100 ccm Benzol, behandelt die Lösung mit Tierkohle und dampft sie auf ca. 40 ccm ein. Dann verdünnt man mit heissem, tief siedendem Petrolaether bis zur beginnenden Auskristallisation. Das Keton kristallisiert beim Abkühlen in weissen, dicken, prismatischen Nadeln vom Smp. 118—119°.

Kristallisiert man das Rohprodukt aus Alkohol statt aus Benzol-Petrolaether, so erhält man dünne Nadeln vom Smp. 106—107° und Blättchen, die von 105° bis 117° schmelzen. Durch Umkristallisieren aus Alkohol kann man die Nadeln in Blättchen umwandeln und umgekehrt. Der Mischschmelzpunkt liegt bei 114—117°. Zerreibt man die bei 107° gut schmelzenden Nadeln allein im Achatmörser, so steigt der Smp. auf 114—117°.

Es handelt sich also immer um ein und dasselbe Produkt, das nur je nach Umständen in verschieden schmelzenden Formen kristallisiert.

0,1982 g Subst. gaben 0,5421 g CO_2 und 0,0885 g H_2O
0,2178 g Subst. gaben 9,30 ccm N_2 (15°, 709 mm)
$C_{19}H_{15}O_3N$ (305,32) Ber. C 74,74 H 4,95 N 4,59 %
Gef. C 74,64 H 5,00 N 4,72 %

7. [4-Methyl-3-nitro-phenyl] - [1-chlor-naphthyl(4)]-keton (XVIII, R' = Cl)

Man löst in einem 300 ccm fassenden Rundkolben 8,1 g (0,05 Mol) α-Chlor-naphthalin und 10,0 g (0,05 Mol) 4-Methyl-3-nitrobenzoesäurechlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff. Die Lösung wird auf 0° abgekühlt und allmählich unter den gleichen Bedin-

gungen wie im vorigen Beispiel mit 6,6 g (0,05 Mol) Aluminiumchlorid versetzt. Nach Stehen über Nacht wird das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad am Rückfluss während 2 Stunden auf 40° erwärmt. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie üblich.

Die benzolische Lösung des rohen Reaktionsproduktes wird mit Natriumsulfat getrocknet, auf 100 ccm eingeengt und an Aluminiumoxyd chromatografiert. Nach Entwicklung mit Benzol zeigt die Kolonne eine obere, kurze, dunkelbraune Schicht, anschliessend eine grosse, schwach gelb gefärbte. Man spült nun mit Benzol nach, bis die gelbe Zone fast unten ist. Die durchgehende Benzollösung fängt man in 3 Fraktionen auf. Aus der mittleren erhält man nach Konzentrieren und Mischen mit Petrolaether ein weisses, fein kristallisiertes Produkt vom Smp. 105°. Es lässt sich aus Alkohol umkristallisieren, aus dem es sehr fein kristallin ausfällt. Smp. 106°. Aus den beiden anderen Fraktionen erhält man nach nochmaliger Chromatografie ebenfalls das gleiche Produkt. Die Ausbeute an reinem Keton beträgt 8,0 g oder ca. 49 % der Theorie.

Das [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[1-chlor-naphthyl(4)]-keton stellt fast farblose, kleine, dicke Prismen vom Smp. 106° dar, die in Alkohol und Benzol gut, in Aether und Petrolaether wenig löslich sind.

0,1961 g Subst. gaben 0,4754 g CO_2 und 0,0664 g H_2O
0,2671 g Subst. gaben 11,00 ccm N_2 (20°, 700 mm)
0,2438 g Subst. gaben 0,1093 g AgCl

$C_{18}H_{12}O_3NCl$ (325,74)	Ber.	C 66,37	H 3,71	N 4,30	Cl 10,89 %
	Gef.	C 66,16	H 3,79	N 4,42	Cl 11,09 %

8. [4-Methyl-3-nitro-phenyl] - [2-methyl-naphthyl(1)]-keton (XX)

Dieses Keton erhält man durch Kondensation von 4-Methyl-3-nitro-benzoesäurechlorid mit β-Methyl-naphthalin nach Friedel-Crafts.

7,1 g (0,05 Mol) β-Methyl-naphthalin und 10,0 g (0,05 Mol) 4-Methyl-3-nitro-benzoesäurechlorid werden in 100 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. Die Lösung wird auf 0° abgekühlt und mit 6,6 g Aluminiumchlorid in kleinen Anteilen versetzt. Der weitere Verlauf der Kondensation und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgen wie unter **7.** beschrieben. Man gewinnt so 11 g oder 72 % der Theorie eines braunen, klebrigen Rohproduktes, welches sich nicht kristallisieren lässt. Deshalb wird die benzolische Lösung des Rohketons mit Tierkohle behandelt und an Aluminiumoxyd chromatografiert, wie unter **7.** angegeben. So erhält man nur 4 g, d. h. 26 % der Theorie eines schwach gelben Produktes, das

von 85° bis 95° schmilzt. Aus Benzol-Petrolaether oder aus Alkohol fällt es als feines, kristallines Pulver aus, das ebenfalls unscharf zwischen 85° und 95° schmilzt. Trotzdem wurde die Substanz analysiert und ergab folgende Resultate:

0,1781 g Subst. gaben 0,4868 g CO_2 und 0,0798 g H_2O
0,1203 g Subst. gaben 5,30 ccm N_2 (15°, 709,5 mm)
$C_{19}H_{15}O_3N$ (305,32) Ber. C 74,74 H 4,95 N 4,59 %
Gef. C 74,59 H 5,01 N 4,87 %

Die Schwierigkeit, eine einheitliche, gut schmelzende Substanz isolieren zu können, lässt vermuten, dass sie noch geringe Mengen eines Isomeren enthält; denn die später zu beschreibenden Aldehydkondensationen ergaben einheitliche Produkte in befriedigender Ausbeute.

9. [3-Nitro-4-styryl-phenyl] - [naphthyl(1)]-keton (XVI, R = H)

Für diese Kondensation, wie für die folgende, unter **10.** beschriebene, dient als Ausgangsmaterial einmal umgelöstes [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(1)]-keton vom Smp. 90° bis 130°, welches noch geringe Mengen des β-Isomeren enthält, und dessen Gewinnung unter **3.** angegeben wurde.

In einem mit Steigrohr versehenen Reagenzglas erhitzt man während 4 Stunden ein Gemisch von 1 g des Produktes mit 0,40 g frisch destilliertem Benzaldehyd und 2—3 Tropfen Piperidin im Paraffin- oder Schwefelsäurebad auf 135°. Schon bei einer Temperatur von 100° beginnt sich die Schmelze gelb zu verfärben und wird bei ca. 120° etwas bräunlich. Dann beginnen aus der Schmelze Bläschen aufzusteigen und nach kurzer Zeit kondensieren sich im Steigrohr die ersten Wassertröpfchen. Die nach dem Erkalten erstarrte Reaktionsmasse wird in Benzol gelöst, die Lösung mit verdünnter Salzsäure, verdünnter Natronlauge und mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und dann stark eingeengt. Nach Verdünnen mit Aether fällt das Kondensationsprodukt fein kristallin aus. Es lässt sich aus Benzol in gelben, prismatischen Nadeln vom Smp. 169—170° umkristallisieren. Ausbeute 1,1 g oder 84 % der Theorie. Aus Eisessig erhält man bräunliche, ziemlich dicke Blättchen vom gleichen Schmelzpunkt. Das Produkt ist schlecht löslich in Aether, mässig löslich in Alkohol und Eisessig und gut löslich in Benzol und Toluol.

0,2165 g Subst. gaben 0,6283 g CO_2 und 0,0878 g H_2O
0,0545 g Subst. gaben 1,91 ccm N_2 (13°, 711 mm)
$C_{25}H_{17}O_3N$ (379,40) Ber. C 79,14 H 4,52 N 3,69 %
Gef. C 79,19 H 4,54 N 3,91 %

10. [3-Nitro-4-(p-dimethylamino-styryl)-phenyl]-[naphthyl(1)]-keton (XVI, R = $N(CH_3)_2$)

Man erhitzt in einem Reagenzglas mit aufgesetztem Steigrohr 1 g einmal umgelöstes [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(1)]-keton vom Smp. 90° bis 130° mit 0,55 g p-Dimethylamino-benzaldehyd und 2 Tropfen Piperidin während 3 Stunden auf 135°. Schon nach einigen Minuten wird die Schmelze dunkelrot, und bald lässt sich an der Bildung von Wassertröpfchen das Eintreten der Reaktion beobachten. Nach beendeter Kondensation lässt man das Reaktionsgemisch abkühlen, wobei es erstarrt. Nun wird es mit der eben nötigen Menge siedenden Eisessigs gelöst und zur Kristallisation über Nacht stehen gelassen. Der kristalline Niederschlag wird abgenutscht, gründlich mit Aether gewaschen und getrocknet. Man erhält so 1,3 g Kondensationsprodukt in schönen, roten Nädelchen vom Smp. 157°. Ausbeute ca. 90 % der Theorie.

0,1685 g Subst. gaben 0,4740 g CO_2 und 0,0789 g H_2O
0,1241 g Subst. gaben 7,75 ccm N_2 (19°, 707,5 mm)
$C_{27}H_{22}O_3N_2$ (422,46) Ber. C 76,76 H 5,25 N 6,63 %
Gef. C 76,77 H 5,24 N 6,80 %

11. [3-Nitro-4-styryl-phenyl]-[naphthyl(2)]-keton (XVII, R = H)

Man kondensiert 1 g [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(2)]-keton vom Smp. 139° mit 0,40 g Benzaldehyd unter Zugabe von 2—3 Tropfen Piperidin während 3 Stunden bei 145°. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter **9.** beschrieben.

Durch Kristallisation aus Benzol erhält man das Kondensationsprodukt in feinen, gelben Nädelchen vom Smp. 152°. Ausbeute 1 g, d. h. 77 % der Theorie. Das Produkt verhält sich ähnlich wie das α-Isomere, nur ist es allgemein etwas weniger löslich.

0,1881 g Subst. gaben 0,5445 g CO_2 und 0,0761 g H_2O
0,2002 g Subst. gaben 7,20 ccm N_2 (14°, 704 mm)
$C_{25}H_{17}O_3N$ (379,40) Ber. C 79,14 H 4,52 N 3,69 %
Gef. C 79,00 H 4,53 N 3,96 %

12. [3-Nitro-4-(p-dimethylamino-styryl)-phenyl]-[naphthyl(2)]-keton (XVII, R = $N(CH_3)_2$)

Man kondensiert 1 g [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(2)]-keton vom Smp. 139° mit 0,55 g p-Dimethylamino-benzaldehyd und 2—3 Tropfen Piperidin nach den unter **10.** angegebenen Bedingungen.

Nach Kristallisation aus Eisessig erhält man 1,2 g Kondensationsprodukt in Form von kleinen, prismatischen Kriställchen mit dunkelvioletter Farbe, deren Smp. bei 180° liegt. Ausbeute 83 % der Theorie. War das [3-Nitro-4-(p-dimethylamino-styryl)-phenyl]-[naphthyl(1)]-keton schön rot gefärbt, so zeigt hier das β-Isomere eine starke Farbvertiefung nach dunkelviolett. Trotzdem zeigen die gleich konzentrierten acetonischen Lösungen beider Substanzen dieselbe, rotbraune Farbe.

0,1682 g Subst. gaben 0,4726 g CO_2 und 0,0792 g H_2O
0,1418 g Subst. gaben 8,65 ccm N_2 (19°, 702 mm)
$C_{27}H_{22}O_3N_2$ (422,46) Ber. C 76,76 H 5,25 N 6,63 %
Gef. C 76,67 H 5,27 N 6,59 %

13. [3-Nitro-4-styryl-phenyl] - [1-methyl-naphthyl(4)]-keton (XIX, R = H, R' = CH_3)

In einem langen Reagenzglas kondensiert man 1 g [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[1-methyl-naphthyl(4)]-keton vom Smp. 119° mit 0,40 g Benzaldehyd und 2–3 Tropfen Piperidin unter den in **9.** angegebenen Bedingungen.

Durch vorsichtige Aufarbeitung und Kristallisation aus Eisessig erhält man 1 g Kondensationsprodukt in sehr kleinen, kurzen, gelben Prismen vom Smp. 165°. Es entspricht dies einer Ausbeute von 78 % der Theorie.

0,1948 g Subst. gaben 0,5671 g CO_2 und 0,0847 g H_2O
0,1835 g Subst. gaben 5,96 ccm N_2 (17°, 701 mm)
$C_{26}H_{19}O_3N$ (393,42) Ber. C 79,37 H 4,87 N 3,56 %
Gef. C 79,44 H 4,87 N 3,53 %

14. [3-Nitro-4-(p-dimethylamino-styryl)-phenyl] - [1-methyl-naphthyl(4)]-keton (XIX, R = $N(CH_3)_2$, R' = CH_3)

Man kondensiert wieder unter den gleichen Bedingungen wie unter **10.** angegeben 1 g [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[1-methyl-naphthyl(4)]-keton vom Smp. 119° mit 0,50 g p-Dimethylamino-benzaldehyd. Die Temperatur soll dabei nicht über 120° gesteigert werden.

Die erstarrte, dunkle Reaktionsmasse wird direkt in heissem Eisessig gelöst und zur Kristallisation weggestellt. Man erhält so 1,1 g eines schön fein kristallisierten, dunkelvioletten Produktes vom Smp. 171°. Umkristallisieren erhöht den Smp. nicht. Die Ausbeute beträgt 77 % der Theorie.

0,1812 g Subst. gaben 0,5112 g CO_2 und 0,0904 g H_2O
0,2378 g Subst. gaben 14,20 ccm N_2 (18°, 701,5 mm)

$C_{28}H_{24}O_3N_2$ (436,49)	Ber. C 77,04	H 5,54	N 6,42 %
	Gef. C 76,99	H 5,58	N 6,47 %

15. [3-Nitro-4-styryl-phenyl] - [1-chlor-naphthyl(4)]-keton (XIX, R = H, R' = Cl)

In einem mit Steigrohr versehenen Reagenzglas erhitzt man während 4 Stunden ein Gemisch von 1 g [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[1-chlor-naphthyl(4)]-keton vom Smp. 106° mit 0,40 g Benzaldehyd und 2—3 Tropfen Piperidin im Schwefelsäurebad auf 145°. Die Kondensation beginnt bei 110° und verläuft bei 145° am besten.

Nach beendeter Reaktion lässt man die Schmelze erkalten und verreibt sie mit Alkohol. Man erhält ein gelbes Pulver, das sich gut aus Eisessig kristallisieren lässt. Das Produkt scheidet sich in mikroskopisch kleinen, kurzen, gelben Nädelchen vom Smp. 178° aus. Ausbeute 1,0 g, d. h. ca. 79 % der Theorie.

0,1882 g Subst. gaben 0,5000 g CO_2 und 0,0661 g H_2O
0,0891 g Subst. gaben 2,90 ccm N_2 (21°, 700 mm)
0,2394 g Subst. gaben 0,0839 g AgCl

$C_{25}H_{16}O_3NCl$ (413,85)	Ber. C 72,55	H 3,90	N 3,38	Cl 8,57 %
	Gef. C 72,50	H 3,93	N 3,48	Cl 8,67 %

16. [3-Nitro-4-(p-dimethylamino-styryl)-phenyl] - [1-chlor-naphthyl(4)]-keton (XIX, R = $N(CH_3)_2$, R' = Cl)

Man kondensiert unter den in **10.** angegebenen Bedingungen 1 g [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[1-chlor-naphthyl(4)]-keton mit 0,50 g p-Dimethylamino-benzaldehyd und 3 Tropfen Piperidin. Die erkaltete Reaktionsmasse wird direkt in heissem Eisessig gelöst und zur Kristallisation weggestellt. Das Kondensationsprodukt scheidet sich sehr fein kristallin aus. Es wird abgenutscht, mit Aether gewaschen und noch einmal aus Eisessig kristallisiert. Man erhält feine, stark reflektierende, violett-rote Blättchen, die bei 198° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 1,1 g, was 79 % der Theorie entspricht.

0,1886 g Subst. gaben 0,4897 g CO_2 und 0,0798 g H_2O
0,1753 g Subst. gaben 10,06 ccm N_2 (18°, 703 mm)
0,2756 g Subst. gaben 0,0875 g AgCl

$C_{27}H_{21}O_3N_2Cl$ (456,91)	Ber. C 70,97	H 4,63	N 6,13	Cl 7,76 %
	Gef. C 70,86	H 4,74	N 6,23	Cl 7,85 %

17. [3-Nitro-4-styryl-phenyl] - [2-methyl-naphthyl(1)]-keton (XXI, R = H)

Man kondensiert 1 g [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[2-methyl-naphthyl(1)]-keton mit 0,40 g Benzaldehyd und 3 Tropfen Piperidin nach den unter **9.** angegebenen Bedingungen. Die erkaltete Reaktionsmasse wird mit Aether zu einem gelben Pulver verrieben und dann aus Eisessig kristallisiert. Das Produkt bildet gelbbraune, ziemlich dicke Prismen, die bei 213° schmelzen. Ausbeute 0,90 g, d. h. 63 % der Theorie.

0,1876 g Subst. gaben 0,5450 g CO_2 und 0,0822 g H_2O
0,1527 g Subst. gaben 4,80 ccm N_2 (17°, 701 mm)

$C_{26}H_{19}O_3N$ (393,42)	Ber. C 79,37	H 4,87	N 3,56 %
	Gef. C 79,28	H 4,90	N 3,41 %

18. [3-Nitro-4-(p-dimethylamino-styryl)-phenyl] - [2-methyl-naphthyl(1)]-keton (XXI, R = $N(CH_3)_2$)

1 g [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[2-methyl-naphthyl(1)]-keton wird nach der Vorschrift von **10.** mit 0,50 g p-Dimethylamino-benzaldehyd kondensiert.

Das aus Eisessig kristallisierte Reaktionsprodukt bildet sehr kleine, rote, kurze Prismen, die bei 174° schmelzen. Ausbeute 1,0 g, was 70 % der Theorie entspricht.

0,1719 g Subst. gaben 0,4846 g CO_2 und 0,0854 g H_2O
0,1934 g Subst. gaben 11,75 ccm N_2 (16°, 700,5 mm)

$C_{28}H_{24}O_3N_2$ (436,39)	Ber. C 77,04	H 5,54	N 6,42 %
	Gef. C 76,93	H 5,56	N 6,61 %

19. Kondensation von [4-Methyl-3-nitro-phenyl] - [naphthyl(1)]-keton mit p-Nitroso-dimethylanilin

In einem Rundkolben von 300 ccm Inhalt werden 5,85 g (0,02 Mol) einmal umgelöstes [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(1)]-keton vom Smp. 90° bis 130° und 3,0 g p-Nitroso-dimethylanilin in 75 ccm Alkohol gelöst. Zu der Lösung gibt man 2,2 g wasserfreies Natriumcarbonat und erwärmt das Gemisch während 70 bis 80 Stunden am Rückfluss auf dem Wasserbad zum Sieden. Nach einiger Zeit beginnt sich die anfänglich dunkelgrüne Lösung braun zu färben, was den Eintritt der Reaktion erkennen lässt. Die Farbe der Lösung wird schliesslich dunkelrot-braun. An der Wandung und am Boden des Kolbens hat sich eine schwarze Kruste von

Kondensationsprodukt gebildet. Zu seiner vollständigen Ausscheidung wird das Gemisch 24 Stunden stehen gelassen und dann noch auf 0° abgekühlt. Nun dekantiert man die Alkohollösung ab und nimmt den Rückstand im Kolben in 150 ccm Benzol auf. Man filtriert die Benzollösung vom Natriumcarbonat und von einem braunen, schwer löslichen Produkt ab und wäscht sie gründlich mit Wasser. Dabei scheidet sich noch mehr vom gleichen Produkt aus, das wieder abfiltriert wird. Dann trocknet man die Lösung während 24 Stunden mit Natriumsulfat und unterwirft sie der chromatografischen Analyse an Aluminiumoxyd.

Nach Entwicklung mit Benzol zeigt das Chromatogramm ein reichlich kompliziertes Bild. Zu oberst in der Kolonne bildet sich ein fast schwarzer Ring, dann folgen verschiedene Zonen von brauner Farbe, anschliessend 3 Zonen von grüner, braun-grüner und gelbgrüner Farbe, und schliesslich eine einheitliche, braunrote Zone. Diese letzte Zone wird mit Benzol ganz heruntergespült. Die durchgehende Benzollösung ist schön weinrot gefärbt. Sie wird in 3 Fraktionen aufgefangen. Die erste dampft man vollständig zur Trockene ein und kristallisert den dunkelroten Rückstand aus Alkohol-Aceton. Man erhält so ein Reaktionsprodukt in schönen, prismatischen Kristallen von weinroter Farbe. Sie schmelzen bei 151°. Aus den beiden anderen Fraktionen gewinnt man nach nochmaliger Chromatografie das gleiche Produkt. Die Substanz ist schwer löslich in Aether, Alkohol und Petrolaether. Sie löst sich leicht in Aceton und Benzol mit weinroter Farbe. Wie die folgende Analyse zeigt, handelt es sich um das p-Dimethylamino-anil des 2-Nitro-4-naphthoyl(1)-benzaldehyds (XXII).

18,69 mg *) Subst. gaben 50,58 mg CO_2 und 8,48 mg H_2O
16,36 mg Subst. gaben 1,45 ccm N_2 (17°, 727 mm)
$C_{26}H_{21}O_3N_3$ (423,45) Ber. C 73,74 H 5,00 N 9,92 %
Gef. C 73,85 H 5,08 N 9,98 %

Die Gesamtausbeute an reinem Azomethin beträgt 750 mg, was ca. 8,9 % der Theorie entspricht.

Eluiert man die braunen Zonen der Kolonne mit Aceton, so gewinnt man noch eine weitere Menge des braunen Produktes, welches sich schon bei der Behandlung des rohen Reaktionsproduktes ausgeschieden hatte. Es lässt sich in sehr feinen, braunen Nädelchen aus Toluol kristallisieren. Ausbeute 300 mg vom Smp. 233°. Die Substanz ist schwer löslich in Aether, Alkohol und Benzol, wenig löslich in Toluol und gut löslich mit brauner Farbe in Aceton.

*) Sämtliche Halbmikro-Analysen dieser Arbeit wurden von Frl. Dr. Pfanner im technisch-chemischen Laboratorium der E.T.H. Zürich ausgeführt.

19,45 mg Subst. gaben 50,79 mg CO_2 und 9,06 mg H_2O
16,86 mg Subst. gaben 1,42 ccm N_2 (20°, 726 mm)
$C_{26}H_{21}O_4N_3$ (439,45) Ber. C 71,06 H 4,82 N 9,56 %
Gef. C 71,26 H 5,21 N 9,37 %

Wie die später zu beschreibende Verseifung des Produktes zeigt, stellt es das p-Dimethylamino-anilid der 2-Nitro-4-naphthoyl(1)-benzoesäure (XXIII) dar.

20. Kondensation von [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(2)]-keton mit p-Nitroso-dimethylanilin

In einem Rundkolben von 500 ccm Inhalt löst man 2,9 g (0,01 Mol) [4-Methyl-3-nitro-phenyl]-[naphthyl(2)]-keton vom Smp. 139° und 1,5 g p-Nitroso-dimethylanilin in 180 ccm Alkohol. Zu der Lösung fügt man 1 g wasserfreies Natriumcarbonat und erwärmt das Gemisch während 80 Stunden am Rückfluss auf dem Wasserbad zum Sieden. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter **19.** angegeben. Im Gegensatz zum vorigen Versuch löst sich hier das Kondensationsprodukt vollständig in Benzol. Das Chromatogramm zeigt folgendes Bild: Zu oberst ist eine kurze, schwarze Schicht, dann folgt eine braune, welche unterbrochen ist von einem schwarzen Streifen. Darunter folgt eine grosse, dunkelbraun-rote Zone und schliesslich eine schwach gelb gefärbte. Die gelbe Zone wird ganz hinuntergespült. Man stösst nun die ganze Kolonne aus dem Rohr und eluiert die braune und die dunkelbraun-rote Zone einzeln mit Aceton. Aus der letzteren, rot-violetten Lösung erhält man durch Verdampfen des Lösungsmittels 350 mg eines Produktes, das aus Alkohol-Aceton in feinen, braun-violetten Nädelchen kristallisiert. Smp. 160°. Wie die Analyse und die später zu beschreibende Hydrolyse zeigen, handelt es sich hier um ein Azomethin, d. h. um das p-Dimethylamino-anil des 2-Nitro-4-naphthoyl(2)-benzaldehyds (XXVII). Die Ausbeute ist ca. 8,2 % der Theorie. Das reine Produkt ist wenig löslich in Alkohol und Aether, dagegen gut, mit rot-violetter Farbe, in Benzol und Aceton.

18,65 mg Subst. gaben 50,30 mg CO_2 und 8,61 mg H_2O
16,30 mg Subst. gaben 1,48 ccm N_2 (19°, 731 mm)
$C_{26}H_{21}O_3N_3$ (423,45) Ber. C 73,74 H 5,00 N 9,92 %
Gef. C 73,60 H 5,17 N 10,21 %

Durch Elution der braunen Zone erhält man eine braune Lösung, aus welcher sich ein Produkt isolieren lässt, das man gut aus Toluol kristallisieren kann. Ausbeute 200 mg. Es bildet feine Nädelchen von hellbrauner Farbe, die bei 222° schmelzen. Das Produkt ist in den üblichen Lösungsmitteln schlecht löslich, dagegen gut in Aceton.

18,63 mg Subst. gaben 48,74 mg CO_2 und 8,21 mg H_2O
18,41 mg Subst. gaben 1,56 ccm N_2 (21°, 735 mm)
$C_{26}H_{21}O_4N_3$ (439,45) Ber. C 71,06 H 4,82 N 9,56 %
Gef. C 71,40 H 4,93 N 9,51 %

Es handelt sich auch hier um ein Anilid, nämlich das p-Dimethylamino-anilid der 2-Nitro-4-naphthoyl(2)-benzoesäure (XXXVIII).

21. 2-Nitro-4-naphthoyl(1)-benzaldehyd (XXV)

Man erhält diesen Aldehyd durch Hydrolysieren des unter **19.** beschriebenen Azomethins.

500 mg Azomethin werden in 35 ccm Benzol gelöst und die schön rot-violette Lösung mit 15 ccm 15 %iger Salzsäurelösung in der Kälte im Scheidetrichter durchgeschüttelt. Sofort verschwindet die dunkle Farbe und die Benzollösung wird gelb. Diese wird mit einer Natriumcarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und dann im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der schwach bräunlich gefärbte Rückstand wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle gekocht, eingeengt, und mit der gleichen Menge heissen Wassers verdünnt. Beim Abkühlen kristallisiert der Aldehyd in sehr feinen, weissen Blättchen aus. Man erhält 350 mg, was ungefähr quantitativer Ausbeute entspricht. Smp. 150—151°. Der Aldehyd ist in allen üblichen Lösungsmitteln sehr gut löslich.

18,23 mg Subst. gaben 47,53 mg CO_2 und 6,14 mg H_2O
20,03 mg Subst. gaben 0,81 ccm N_2 (19°, 736 mm)
$C_{18}H_{11}O_4N$ (305,28) Ber. C 70,81 H 3,63 N 4,59 %
Gef. C 71,15 H 3,77 N 4,58 %

Phenylhydrazon:

Man löst 100 mg Aldehyd in 15 ccm verdünntem Alkohol. Dazu giesst man 2 ccm einer Mischung aus gleichen Raumteilen Phenylhydrazin und 50 %iger Essigsäure. Schon nach kurzer Zeit beginnt sich das Phenylhydrazon in braunroten, prismatischen Nädelchen auszuscheiden. Man reinigt es durch Umkristallisieren aus Benzol. Die Ausbeute beträgt 120 mg, d. h. sie ist fast quantitativ. Smp. 229°.

19,23 mg Subst. gaben 51,59 mg CO_2 und 7,28 mg H_2O
18,29 mg Subst. gaben 1,77 ccm N_2 (20°, 737 mm)
$C_{24}H_{17}O_3N_3$ (395,40) Ber. C 72,90 H 4,33 N 10,63 %
Gef. C 73,21 H 4,24 N 10,93 %

22. 2-Nitro-4-naphthoyl(2)-benzaldehyd (XXX)

Dieser Aldehyd wird durch Verseifen des unter **20.** dargestellten Azomethins erhalten.

500 mg Azomethin werden genau wie in **21.** beschrieben hydrolysiert. Man gewinnt so mit quantitativer Ausbeute 350 mg des gewünschten Aldehyds. Er lässt sich am besten aus verdünntem Alkohol kristallisieren. Das reine, fast weisse Produkt schmilzt bei 137—138° und bildet sehr feine, kleine Blättchen. Es ist wie das α-Isomere in den üblichen Lösungsmitteln gut löslich.

20,05 mg Subst. gaben 52,05 mg CO_2 und 6,67 mg H_2O
20,51 mg Subst. gaben 0,82 ccm N_2 (18°, 736 mm)
$C_{18}H_{11}O_4N$ (305,28) Ber. C 70,81 H 3,63 N 4,59 %
Gef. C 70,85 H 3,72 N 4,54 %

Phenylhydrazon:

Dieses Phenylhydrazon wird auf gleiche Weise erhalten wie das Isomere im vorigen Beispiel. Durch Umkristallisieren aus Benzol erhält man sehr feine Nädelchen vom Smp. 228°. Die beiden isomeren Produkte schmelzen also fast gleich hoch. Der Mischschmelzpunkt zeigt eine deutliche Depression und liegt bei ca. 200°.

17,34 mg Subst. gaben 46,34 mg CO_2 und 7,04 mg H_2O
14,57 mg Subst. gaben 1,31 ccm N_2 (20°, 737 mm)
$C_{24}H_{17}O_3N_3$ (395,40) Ber. C 72,90 H 4,33 N 10,63 %
Gef. C 72,93 H 4,54 N 10,16 %

23. 2-Nitro-4-naphthoyl(1)-benzoesäure (XXIV)

Man gewinnt diese Säure durch Verseifung des unter **19.** beschriebenen p-Dimethylamino-anilids vom Smp. 233°.

100 mg Anilid werden mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure während 10 Stunden am Rückfluss gekocht. Dann verdünnt man mit Wasser auf 40 ccm, lässt 2 Stunden stehen und dekantiert vom gebildeten Niederschlag ab. Dieser wird mit 10 ccm 10 %iger Natronlauge in der Wärme behandelt, wobei sich das nicht verseifte Anilid in braunen Flocken ausscheidet. Man filtriert ab und versetzt die Lösung mit konzentrierter Salzsäure bis zu stark saurer Reaktion. Die Säure scheidet sich in feinster Suspension aus. Stellt man nun das Kölbchen auf das siedende Wasserbad, so sammelt sich die Säure in feinen, gelben Kriställchen am Boden des Gefässes. Der Niederschlag wird abgenutscht, in wenig verdünnter Natrium-hydrogencarbonatlösung gelöst und wieder mit konzentrierter Salzsäure gefällt. Auf dem Wasserbad kristallisiert sie wieder und ist nun rein. Smp. 230°.

7,240 mg*) Substanz gaben 0,294 ccm N_2 (22°, 732 mm)
$C_{18}H_{11}O_5N$ (321,28) Ber. N 4,36 % Gef. N 4,53 %

*) Die Mikroanalysen dieser Arbeit wurden im analytischen Laboratorium der chemischen Fabrik Givaudan in Vernier (Genf) ausgeführt.

24. 2-Nitro-4-naphthoyl(2)-benzoesäure (XXIX)

Diese Säure gewinnt man durch Verseifen des unter **20.** beschriebenen p-Dimethylamino-anilids vom Smp. 222°. Dabei hält man sich genau an die unter **23.** angegebene Vorschrift, die für die α-isomere Säure gilt.

Man erhält so ein sehr fein kristallines, gelbes Produkt vom Smp. 197°.

8,760 mg Substanz gaben 0,360 ccm N_2 (23°, 716,5 mm)
$C_{18}H_{11}O_5N$ (321,28) Ber. N 4,36 % Gef. N 4,47 %

25. 6,6'-Bis-naphthoyl(1)indigo (XXVI)

Man erhält den Farbstoff nach der klassischen Baeyerschen[36]) Indigo-Synthese aus dem unter **21.** beschriebenen 2-Nitro-4-naphthoyl(1)-benzaldehyd.

100 mg Aldehyd vom Smp. 151° löst man in 5 ccm Aceton und gibt dann 0,6 ccm Wasser zu. Zu der Lösung gibt man nun ca. 30 Tropfen 1 %iger Natronlauge. Sofort verfärbt sich das Gemisch dunkelrot-braun. Dann giesst man es in 25 ccm Wasser und fügt sogleich noch 20 ccm 1 %iger Natronlauge zu. Langsam beginnt sich der Farbstoff in feinen, blau-grünen Flöckchen abzuscheiden. Man lässt zur vollständigen Ausscheidung über Nacht stehen, erwärmt dann während 2 Stunden auf dem Wasserbad und nutscht den fein-pulverigen, blau-grünen Farbstoff ab. Er wird gründlich mit heissem Wasser, heissem Alkohol und mit Aether gewaschen. In den üblichen Lösungsmitteln ist er fast unlöslich.

Die heisse Nitrobenzollösung ist blau-grün, während eine Chlorbenzollösung schön blaue Farbe hat. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit braun-violetter Farbe.

Das so gewonnene Indigoderivat schmilzt bei 305° bis 310°.

Die alkalische Dithionitküpe ist blau. Die Verküpung geht bedeutend langsamer als beim gewöhnlichen Indigo. Durch Luft wird die Küpe langsam zum Farbstoff oxydiert. Baumwolle wird blau-grün gefärbt.

Wegen Materialmangels musste das Produkt in rohem Zustand analysiert werden.

14,11 mg Subst. gaben 0,59 ccm N_2 (16°, 734 mm)
$C_{38}H_{22}O_4N_2$ (570,57) Ber. N 4,91 % Gef. N 4,77 %

26. 6,6'-Bis-naphthoyl(2)-indigo (XXXI)

Man erhält dieses Indigoderivat in analoger Weise wie unter **25.** beschrieben, aus dem unter **22.** angegebenen 2-Nitro-4-naphthoyl(2)-benzaldehyd.

Das Kondensationsprodukt ist ein blau-grünes Pulver vom Smp. 365—370°. Die Löslichkeit ist die gleiche wie beim vorigen Derivat. Die beiden isomeren Farbstoffe unterscheiden sich kaum in den Farbtönen. Auch die Küpe ist gleich.

21,81 mg Subst. gaben 0,89 ccm N_2 (23°, 733 mm)
$C_{38}H_{22}O_4N_2$ (570,57) Ber. N 4,91 % Gef. N 4,54 %

Literaturverzeichnis

1. J. pr. **15**, 131 (1838); *R. Fittig*, A. **110**, 32 (1859).
2. Eine allgemeine Uebersicht über dieses Gebiet gibt *J. Venetz* in seiner These (Fribourg, 1940).
3. *A. Reissert*, B. **30**, 1030 (1897).
4. D. R. P. 107095; Frdl. **5**, 128.
5. *A. Reissert*, B. **40**, 4209 (1907).
6. *L. Chardonnens und P. Heinrich*, Helv. **22**, 1471 (1939).
7. *J. Thiele und R. Escales*, B. **34**, 2842 (1901).
8. *H. B. Nisbet*, Soc. **1927**, 2083.
9. *P. Ruggli und O. Schmid*, Helv. **18**, 254 (1935).
10. *F. Sachs und R. Kempf*, B. **35**, 1224 (1902); *L. Tanasescu und I. Nanu*, B. **72**, 1083 (1939); **75**, 650, 1287 (1942); *L. Chardonnens und P. Heinrich*, Helv. **22**, 1473 (1939).
11. *P. Pfeiffer*, A. **411**, 111 (1916).
12. D. R. P. 121745; Frdl. **6**, 1047; *L. Chardonnens und P. Heinrich*, Helv. **23**, 292 (1940).
13. *F. Ullmann und M. Gschwind*, B. **41**, 2291 (1908); *P. Pfeiffer und Mitarb.*, B. **48**, 1796 (1915); **49**, 2433 (1916); *S. Reich und E. Lenz*, Helv. **3**, 144 (1920).
14. *F. Ullmann und M. Gschwind*, B. **41**, 2291, 2293 (1908); *P. Pfeiffer und Mitarb.*, B. **44**, 1119 (1911); **49**, 2439 (1916).

15a. *L. Chardonnens*, Helv. **16**, 1295 (1933).

15b. *L. Chardonnens und J. Venetz*, Helv. **22**, 822 (1939).

15bis. *L. Chardonnens und J. Venetz*, Helv. **22**, 853 (1939).

16. *L. Chardonnens und J. Venetz*, Helv. **22**, 1278 (1939).
17. *L. Chardonnens und O. Klement*, Helv. **28**, 221 (1945).
18. *L. Chardonnens und P. Heinrich*, Helv. **23**, 1399 (1940).
19. *W. Borsche*, A. **386**, 369 (1912).
20. *L. Chardonnens und J. Venetz*, Helv. **22**, 868 (1939).
21. *L. Chardonnens und P. Heinrich*, Helv. **27**, 321 (1944).
22. *L. Chardonnens*, Helv. **12**, 649 (1929)

23a. *K. Elbs*, J. pr. [2], **35**, 502 (1887).

23b. *P. J. Montagne*, R. **26**, 281 (1903).

24. *L. Rousset*, Bl. [3] **15**, 71 (1896).

25. Bl. [5] **12**, 307 (1945).

26. *F. Mayer, E. Fleckenstein und H. Günther,* B. **63,** 1464 (1930); vergleiche *F. Mayer und A. Sieglitz,* B. **55,** 2940 (1922); *J. W. Cook und A. M. Robinson,* Soc. **1938,** 510; *G. D. Buckley,* Soc. **1945,** 561, 564.

27. *R. D. Haworth und G. Sheldrick,* Soc. **1934,** 864; *L. C. Anderson und D. Johnstone,* Am. Soc. **65,** 241 (1943); *J. F. Hudson,* Soc. **1946,** 76.

27.a *G. A. R. Kon und W. T. Weiler,* Soc. **1939,** 792; *N. P. Buu-Hoï und R. Boyer,* R. **65,** 251 (1946).

28. Organic Syntheses, **11,** 80 (1931).

29. *J. v. Braun,* B. **38,** 180 (1905).

30. *E. Kloeppel,* B. **26,** 1733 (1893); *R. Fittig und W. Ramsay,* A. **168,** 251 (1873).

31. *P. Pfeiffer,* B. **51,** 563 (1918).

32. *M. A. Sodermann und T. B. Johnson,* Am. Soc. **47,** 1393 (1925).

33. B. **46,** 2722, Anmerkung (1913).

34. *R. Scholl und C. Seer,* A. **394,** 147 (1912).

35. C. r. **153,** 393 (1911).

36. B. **15,** 2856 (1882).

Curriculum vitae

Ich, Thomann Hans, heimatberechtigt in Walterswil i. E., wurde am 28. September 1914 in Bern geboren als Sohn des Thomann Hans und der Anna, geb. Wydenkeller.

Nach Besuch der Primar- und Sekundarschule trat ich in das städtische Gymnasium in Bern ein und erwarb 1934 das Maturitäts-Zeugnis. Darauf immatrikulierte ich mich an der Universität Bern, wo ich mich während 3 Semestern naturwissenschaftlichen Fächern widmete. Nach längerem Unterbruch, bedingt durch Militärdienst und Krankheit, begann ich 1940 an obgenannter Universität das eigentliche Chemie-Studium. Nach 6 Semestern setzte ich meine Studien an der Universität Freiburg fort, wo ich sie unter der gütigen Leitung von Herrn Prof. Dr. L. Chardonnens beendete.

Ich möchte es nicht unterlassen, an dieser Stelle allen meinen verehrten Lehrern von Bern und Freiburg für das mir entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen bestens zu danken.

Freiburg, im Mai 1946.